WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 61/12, C07F 7/22

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/32914

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

12. September 1997 (12.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01140

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. März 1997 (06.03.97)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT. SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 08 701.5

6. März 1996 (06.03.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖHWALD, Helmut [DE/DE]; Markwardstrasse 16, D-76855 Annweiler (DE). BELOV, Vladimir [RU/RU]; Petrodvoretz, Universitetsky pr.2, St. Petersburg, 19890 (RU). SCHROF, Wolfgang [DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, D-67271 Neuleiningen (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardehle & Partner, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SUBSTITUTED POLYTHIOPHENES, PROCESSES FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE POLYTHIOPHENE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, UND DEREN VERWEN-DUNG

(57) Abstract

The invention concerns novel polythiophenes containing structural units of general formulae (I) and (II). The invention also concerns processes for their preparation, monomers for their preparation, their use in different technical fields, and an electrically conductive material containing them.

(57) Zusammenfassung

Neue Polythiophene enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II), Verfahren zu ihrer Herstellung, Monomere zu deren Herstellung, ihre Verwendung in verschiedenen technischen Gebieten, sowie ein diese enthaltendes elektrisch leitfähiges Material.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GB	Georgien	NB	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Paso	IE.	Irland	PL.	Polen
BG	Bulgarien	n	Ralien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP.	Japan	RO	Ruminien
_	Brasilien	KB	Kenya	RU	Russische Föderation
BR		KG	Kirgisistan	SD	Sodan
BY	Belavia	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SB	Schweden
CA	Kanada	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CG	Kongo	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
a.	Côte d'Ivoire	LR	Liheria	SZ	Swasiland
CM	Kamerun	LK	Litanen	TD	Tuchad
CN	China	LU	Luxemburg	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei			TJ	Techchikistan
CZ	Tschechische Republik	LV	Lethad	TT	Trinidad and Tobago
DB	Deutschland	MC	Monaco	UA	Ukraine
DK	Dânemark	MD	Republik Moldan		
EB	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	ML	Mali	US	
FI	Finnland	MN	Mongolci	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

10

Substituierte Polythiophene, Verfahren zu deren Herstellung, und deren Verwendung

- 1 -

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polythiophen, enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II)

₂₀ S

x Y (II)

30 wobei

X und Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkyloxyalkylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkyloxyalkylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Acylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Thioacylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Acyloxygruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Acyloxygruppe; eine C_5 - bis C_8 -Cycloalkylgruppe, eine C_6 - bis C_{18} -Arylgruppe oder eine C_5 - bis C_8 -Cycloalkylgruppe, eine C_6 - bis C_{18} -Arylgruppe oder eine C_5 - bis C_8 -

- 2 - .

heterocyclische Gruppe, die jeweils wiederum mit einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppe(n), einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C_1 - bis C_{22} -Alkoxygruppe(n), einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C_1 - bis C_{22} -Alkyloxyalkylgruppe(n), einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C_1 - bis C_{22} -Acylgruppe(n) oder einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C_1 - bis C_{22} -Thioacylgruppe(n) substituiert sein können; NO_2 : oder NHR^1 , wobei R^1 gleich oder verschieden sein kann und jeweils Wasserstoff; oder eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkoxygruppe, eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkyloxyalkylgruppe, eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Acylgruppe oder eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkyloxyalkylgruppe, eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Acylgruppe oder eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Thioacylgruppe ist, bedeuten, oder X und Y zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein Kohlenstoff enthaltendes Ringsystem bilden, das neben Kohlenstoff Stickstoff (N)-, Sauerstoff (N)-, Schwefel (N)- oder Phosphor

wobei dieses Ringsystem wiederum an dem (den) Kohlenstoffatom(en), dem (den) Stickstoffatom(en) oder dem (den) Phosphoratom(en) jeweils mit einer Gruppe Z substituiert sein kann, in der jedes Z unabhängig voneinander eine Gruppe wie oben für X und Y definiert bedeutet, oder zwei benachbarte Gruppen Z zusammen einen durch eine der fölgenden allgemeinen Formeln (III) bis (VI) dargestellten Reste bilden

(P)-Heteroatome oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Heteroatome

aufweist,

$$A=A$$
 (IV)

(H)AAA (VI)

in denen A Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Phosphor (P) oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Atome bedeutet, wobei, sofern A Kohlenstoff ist, jedes dieser A entweder ein Wasserstoffatom trägt oder wiederum wie oben für X und Y definiert, substituiert sein

Ferner betrifft sie Verfahren und Monomere zur Herstellung eines Polythiophens, dessen Verwendung in verschiedenen technischen Gebieten, sowie ein elektrisch leitfähiges Material, das mindestens ein erfindungsgemäßes Polythiophen enthält.

Polythiophene stellen eine wichtige Klasse konjugierter Polymere mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und nicht-linearen optischen Eigenschaften dar und können als Materialien für Halbleiter verwendet werden (s.u.a. EP-B-0 332 704 und P.N. Prasad, D.J. Williams "Introduction to NLO effects in molecules and polymers", John Wiley and Sons, Inc. (1991)). Ferner besitzen die Polythiophene Elektrochromie- und antistatische Eigenschaften (s. N. Arsalani und K.E. Geckeler "Conducting isopolymers: peparation, properties, and applications", J. Prakt. Chem. 337 (1995, S. 1-11).

10

15

20

25

kann.

- 4 -

Bislang sind fast ausschließlich Homopolymere von Thiophen oder substituierten Thiophenen bekannt. Dabei wurden meist lediglich einfache 3-Alkyloder 3,4-Dialkylthiophene polymerisiert und bezüglich möglicher technischer Anwendungen untersucht. Ein Überblick über die bislang hergestellten Polythiophene und die am häufigsten verwendeten Verfahren zu ihrer Herstellung geben Hans R. Kricheldorf "Handbook of polymer synthesis", Teil B. S. 1383-1390 (1992), M. Pomerantz "Processable polymers and copolymers of 3-alkylthiophenes and their blends", Synthetic Metals, 41-43 (1991), S. 825-830, und EP-A-0 339 340.

10

Lösliche Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine wurden von M. Pomerantz et al. durch Eisenchlorid-Sauerstoff-Polymerisation der entsprechenden Monomere (s. M. Pomerantz "New processable low band-gap, conjugated polyheterocycles", Synthetic Metals, <u>55-57</u>, S. 960-965 (1993)) dargestellt. Durch dieses Verfahren können lediglich dotierte Substanzen hergestellt werden. Selbst nach der Behandlung mit wäßrigem Ammoniak oder Hydrazin wurde ein EPR-Signal und Linienverbreiterung in den NMR-Spektren beobachtet, was das Vorhandensein von paramagnetischen Spezies andeutet.

Als Verfahren zu ihrer Herstellung wurden bislang hauptsächlich chemische (z.B. mittels FeCl₃) oder elektrochemische Oxidation eines einzelnen Vorläufers oder eines Gemisches zweier verschiedener 3-Alkylthiophene (s. M. Pomerantz "Processable polymers and copolymers of 3-alkylthiophenes and their blends", Synthetic Metals, 41-43 (1991), S. 825-830, insbesondere S. 828, und M. Berggren et al. "Light-emitting diodes with variable colours from polymer blends", Nature, 372 (1994), S. 444-446, insbesondere S. 444), unter Bildung der entsprechenden, in der 2,5-Position verknüpften Polymere durchgeführt.

Ein weiterer, allgemeiner Ansatz zur Herstellung von Oligo- oder Polythiophenen schließt die katalytische Kupplung metallorganischer Reagenzien (meist Grignard-Reagenzien) ein (s. Kricheldorf, a.a.O.).

Dabei ist jedoch zu beachten, daß innerhalb dieses Verfahrens Thiophene mit funktionellen Gruppen, wie z.B. Nitro-, Carbonyl-, Imino-, Amido-, Nitril-, Pyridin- und Pyrazingruppen, nicht eingesetzt werden können.

Ein relativ neues Verfahren zur Herstellung neuer C-C-Verknüpfungen stellt die sogenannte Stille-Umsetzung dar. Gemäß dieser Umsetzung wird ein organisches Elektrophil mit einem Organozinnreagenz in Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels und eines Pd(0)- oder Pd(II)-Komplexes umgesetzt (s. J.K. Stille "The palladium-catalysed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophils", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, S. 508-542 (1986). Diese Umsetzung wurde bereits erfolgreich zur Herstellung von Poly(2,5-thieno-1,4-phenylenen) durchgeführt (s. Z. Bao et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 12426-12435 (1995)).

Im allgemeinen führt die Dotierung zu neuen elektronischen Zuständen, die für bestimmte Anwendungen, wie z.B. höhere elektrische Leitfähigkeit, wünschenswert sind, jedoch für andere Anwendungen, wie z.B. die Herstellung dünner Filme mit guter optischer Qualität, unerwünscht sind. Die Eigenschaften dotierter Materialien ändern sich häufig in Abhängigkeit von der Zeit. Ferner ist die Reproduzierbarkeit ihrer Eigenschaften im allgemeinen ebenfalls geringer verglichen mit den Eigenschaften undotierter Substanzen.

Die Anforderungen, die an elektrisch leitfähige Materialien gestellt werden, steigen ständig. Nicht immer sind die bislang bekannten Polythiophene in der Lage, diesen Anforderungen gerecht zu werden.

25

-6-.

Diese Überlegungen zeigen beispielhaft die Notwendigkeit, neue, bislang unbekannte dotierte und undotierte Copoly- und Co-Oligothiophene, die sowohl substituierte und unsubstituierte Struktureinheiten enthalten, zu entwikkeln. Solche Materialien, die, verglichen mit den bislang hergestellten Homopolythiophenen, andere und verbesserte Eigenschaften aufweisen, sollten in verschiedenen technischen Gebieten, wie z.B. als Substanzen mit Halbleiter-, Elektrochromie- oder antistatischen Eigenschaften oder als im nahen Infrarotbereich absorbierende Farbstoffe verwendbar sein.

- Somit lag die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung neuer Polythiophene, die mehr als eine voneinander verschiedene Struktureinheiten aufweisen und in vorteilhafter Weise wie oben skizziert in verschiedenen technischen Bereichen angewendet werden können.
- Diese Aufgabe wird durch die im folgenden näher beschriebenen erfindungsgemäßen Polythiophene erfüllt.

Die in den erfindungsgemäßen Polythiophenen vorhandene Struktureinheit (I) leitet sich von Thiophen ab.

In der Struktureinheit (II), in der X und Y, sofern sie nicht zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein Kohlenstoff enthaltendes Ringsystem bilden, jeweils die eingangs erwähnten Gruppen darstellen können, ist es bevorzugt, daß X und Y gleich sind. Sofern X und Y jeweils die Gruppe NHR¹ darstellen, sind die beiden Reste R¹ vorzugsweise ebenfalls identisch. Unter den oben aufgelisteten Alkyl-, Alkoxy-, Alkyloxyalkyl-, Acyl- und Thioacylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen sind solche mit 1 bis 20 bevorzugt, solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen weiter bevorzugt und solche mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt.

Als Substituenten X und Y besonders bevorzugt sind die oben definierten Acylgruppen, Thioacylgruppen und NHR¹.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck "Thioacylgruppe" eine Gruppe der allgemeinen Formel —C(S)—R, wobei R Alkyl ist.

Der Ausdruck "heterocyclische Gruppe", wie eingangs erwähnt, bezeichnet alicyclische gesättigte, alicyclische ungesättigte und aromatische heterocyclische Gruppen.

Ferner können X und Y zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein Kohlenstoff enthaltendes Ringsystem bilden, das neben Kohlenstoff Stickstoff (N)-, Sauerstoff (O)-, Schwefel (S)- oder Phosphor (P)-Heteroatome oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Heteroatome aufweist. Vorzugsweise bilden dabei X und Y einen zweiwertigen Rest, der zwei bis acht Atome, weiter bevorzugt drei bis sechs Atome, aufweist, und, zusammen mit den beiden Atomen, an die er gebunden ist, ein Ringsystem mit vier bis zehn bzw. fünf bis acht Atomen bildet. Die Anzahl der in diesem Ringsystem möglicherweise vorhandenen, oben definierten Heteroatome beträgt vorzugsweise bis zu drei, weiter bevorzugt bis zu zwei. Unter den oben definierten Heteroatomen ist Stickstoff (N) bevorzugt. Vorzugsweise handelt es sich bei dem oben beschriebenen Ringsystem um ein mindestens eine, weiter bevorzugt zwei oder mehr Doppelbindungen aufweisendes System. In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung befinden sich die Doppelbindungen des obigen Ringsystems in Konjugation mit den Doppelbindungen des Thiophenfragments, an das das Ringsystem gebunden ist, und ggf. den Doppelbindungen weiterer an das oben beschriebene Ringsystem gebundener Reste der Formeln (III) bis (VI), wie in Anspruch 1 definiert.

Dieses Ringsystem kann wiederum an den Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Phosphoratomen jeweils mit einer Gruppe Z substituiert sein, wobei jedes Z unabhängig voneinander eine Gruppe wie oben für X und Y definiert, bedeutet, und auch hier die für X und Y als bevorzugt angegebenen Substituenten wiederum als bevorzugt anzusehen sind.

Zwei benachbarte Gruppen Z können darüber hinaus zusammen einen Rest bilden, der ausgewählt wird unter den eingangs erwähnten Resten der allgemeinen Formeln (III) bis (IV), wobei die Platzhalter "A" Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Phosphor (P) oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Atome bedeuten, wobei, sofern A Kohlenstoff ist, dieser entweder ein Wasserstoffatom tragen oder wiederum, wie oben für X und Y definiert, substituiert sein kann. Dabei bilden diese Reste zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren Ring, der vorzugsweise mit den übrigen Ringen innerhalb der Struktureinheit ein konjugiertes, ungesättigtes System bildet.

Als bevorzugter, dabei entstehender Ring ist der Cyclobuten-Ring zu nennen.

Eine bevorzugte Gruppe der erfindungsgemäßen Polythiophene stellen solche mit Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (VII) und/oder (VIII) dar

$$\begin{array}{c|c}
X & Y \\
S & & \\
\end{array}$$
(VII)

in denen X und Y wie oben definiert sind und n, m und k unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 6, bedeuten, und 1 eine ganze Zahl von 1 bis 3.000, vorzugsweise 1 bis 1.000, insbesondere 1 bis 100, bedeutet. Dabei ist die alternierende Abfolge einer substituierten Thiopheneinheit und einer unsubstituierten Thiopheneinheit bevorzugt.

Besonders bevorzugte Polythiophene stellen solche dar, in denen die Struktureinheit (II) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus den Resten der folgenden allgemeinen Formeln

$$R^{1}-C-HN \qquad NH-C-R^{1}$$

$$0(S) \qquad 0(S)$$
(IIa)

20 R¹ R¹ N N

(IIb)

30

10

 R^{1} OR^{2} (IIc)

 R^2O OR^2

10

20

15 N N (IId)

R²O OR²

(IIe)

35 **R**¹

NH (III)

20

wobei $R^2 = CH_2R^1$ oder $R^2 = CHR^1_2$, $R^1 = H$ oder wie in Anspruch 1 definiert ist.

Unter den oben genannten Struktureinheiten (II) sind die folgenden, individuell aufgelisteten Struktureinheiten besonders bevorzugt. Dabei ist es selbstverständlich, daß sich diese von den entsprechenden, in Nachbarschaft zum Thiophen-Schwefelatom di-substituierten Verbindungen ableiten:

3,4-Di(decyl)thiophen-, 3,4-Di(undecyl)thiophen-, 3,4-Di(dodecyl)thiophen-, 3,4-Di(tridecyl)thiophen-, 3,4-Di(tetradecyl)thiophen-, 3,4-Di(pentadecyl)thiophen-, 3,4-Di(hexadecyl)thiophen-, 3,4-Di(hexadecyl)thiophen- und 3,4-Di(octadecyl)thiophen-Struktureinheiten;

3,4-Di(decyloxy)thiophen-, 3,4-Di(undecyloxy)thiophen-, 3,4-Di(dodecyloxy)thiophen-, 3,4-Di(tridecyloxy)thiophen-, 3-4-Di(tetradecyloxy)thiophen-, 3,4-Di(pentadecyloxy)thiophen-, 3,4-Di(hexadecyloxy)thiophen-, 3,4-Di(hexadecyloxy)thiophen- und 3,4-Di(octadecyloxy)thiophen-Struktureinheiten; weiter-hin bevorzugt sind Struktureinheiten, in denen die oben definierten Etherreste durch die entsprechenden Thioetherreste ersetzt sind;

3,4-Di(decyloxyethyl)thiophen-, 3,4-Di(undecyloxyethyl)thiophen-, 3,4-Di(dodecyloxyethyl)thiophen-, 3,4-Di(tetra-decyloxyethyl)thiophen-, 3,4-Di(pentadecyloxyethyl)thiophen-, 3,4-Di(hexadecyloxyethyl)thiophen-, 3,4-Di(hexadecyloxyethyl)thiophen-, 3,4-Di(hexadecyloxyethyl)thiophen- and 3,4-Di(octadecyloxyethyl)thiophen-Struktureinheiten;

wobei ferner Struktureinheiten bevorzugt sind, in denen sich das (die) Sauerstoffatom(e) innerhalb der oben näher definierten Alkyloxyalkyl-Gruppen in z.B. der 3-, 3,6-, 3,6,9-, 3,6,9,12-Position(en), usw., je nach Gesamtlänge des Substituenten, befindet(en), wie z.B. 3,4-Di(ethyl-2-oxydecyl)thiophen; 3,4-Di(propyl-3-oxydecyl)thiophen; 3,4-Di(butyl-4-oxydecyl)thiophen; usw.; 3,4-Di(2-(2-(decyloxy)ethoxy)ethyl)thiophen; 3,4-Di(2-(2-(undecyloxy)ethoxy)ethyl)thiophen; usw., wobei die Gesamtzahl der C-Atome 22 nicht übersteigt; weiterhin bevorzugt sind Struktureinheiten, in denen das Sauerstoffatom der oben definierten Alkyloxyalkyl-Substituenten durch Schwefel ersetzt wird;

- 3.4-Di(cyclopentyl)thiophen-, 3,4-Di(cyclopentenyl)thiophen-, 3,4-Di(cyclohex-yl)thiophen-, 3,4-Di(cyclohexenyl)thiophen-, 3,4-Di(cyclohexadienyl)thiophen-, 3.4-Di(phenyl)thiophen- und 3,4-Di(benzyl)thiophen-Struktureinheiten, wobei die oben angegebenen Substituenten wiederum durch eine oder mehrere der für R¹ definierten Gruppen substituiert sein können;
- 3,4-Di(decanoyl)thiophen-, 3,4-Di(undecanoyl)thiophen-, 3,4-Di(dodecanoyl)thiophen-, 3,4-Di(tridecanoyl)thiophen-, 3,4-Di(tetradecanoyl)thiophen-, 3,4-Di(pentadecanoyl)thiophen-, 3,4-Di(hexadecanoyl)thiophen-, 3,4-Di(hexadecanoyl)thiophen- and 3,4-Di(octadecanoyl)thiophen-Struktureinheiten; sowie die entsprechenden Alkanoyloxy-Struktureinheiten, wie z.B. 3,4-Di(decanoyloxy)thiophen, 3,4-Di(undecanoyloxy)thiophen, usw; weiterhin bevorzugt sind auch hier Substituenten, in denen die sich darin befindliche Carbonylgruppe durch eine Thiocarbonylgruppe ersetzt wird;
 - 3,4-Di(decanoylamino)thiophen-, 3,4-Di(undecanoylamino)thiophen-, 3,4-Di(dodecanoylamino)thiophen-, 3,4-Di(tridecanoylamino)thiophen-, 3,4-Di(tetradecanoylamino)thiophen-, 3,4-Di(pentadecanoylamino)thiophen-, 3,4-Di(hexadecanoylamino)thiophen-, 3,4-Di(hexadecanoylamino)thiophen- und 3,4-Di(octadecanoylamino)thiophen-Struktureinheiten, wobei auch hier das Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt werden kann;
- 2.3-Dipentylthieno[3,4-b]pyrazin, 2,3-Didecylthieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Diundecylthieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Didodecylthieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Ditri-

decylthieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Ditetradecylthieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Dipentadecylthieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Dihexadecylthieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Dihexadecylthieno[3,4-b]pyrazin-Strukturein-heiten;

2-Methyl-3-decyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Methyl-3-undecyloxythieno[3,4b)pyrazin-, 2-Methyl-3-dodecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Methyl-3-tridecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Methyl-3-tetradecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, Methyl-3-pentadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Methyl-3-hexadecyloxythieno-2-Methyl-3-octadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, [3,4-b]pyrazin-, eicosyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Methyl-3-docosyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-decyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-undecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-dodecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-tridecyloxythieno-[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-tetradecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-pentadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-hexadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-octadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-eicosyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Ethyl-3-docosyloxythieno[3,4-b]pyrazin-Struktureinheiten, 2-Phenyl-3-decyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-undecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-dodecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-tridecyloxythieno[3,4b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-tetradecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-pentadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-hexadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-heptadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin-2-Phenyl-3-octadecyloxythieno[3,4b]pyrazin-, 2-Phenyl-3-eicosyloxythieno[3,4-b]pyrazin- und 2-Phenyl-3-docosyloxythieno[3,4-b]pyrazin-Struktureinheiten, wobei auch hier das Sauerstoffatom im Substituenten durch Schwefel ersetzt werden kann;

25

30

2,3-Di(decyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(undecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(dodecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(tridecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(tetradecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(hexadecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(hexadecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(octadecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(octadecyloxy)thieno[3,4-b]

15

Di(eicosyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin- und 2,3-Di(docosyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin-Struktureinheiten; weiterhin bevorzugt sind Struktureinheiten, in denen die oben definierten Etherreste durch die entsprechenden Thioetherreste ersetzt sind;

- 2,3-Di(decyloxyethyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(undecyloxyethyl)thieno[3,4b]pyrazin-, 2,3-Di(dodecyloxyethyl)thieno[3.4-b]pyrazin-, 2,3-Di(tridecyloxyethyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(tetradecyloxyethyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(pentadecyloxyethyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(hexadecyloxyethyl)thieno-[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(heptadecyloxyethyl)thieno[3,4-b]pyrazin- und 2,3-Di-(octadecyloxyethyl)thieno[3,4-b]pyrazin-Struktureinheiten; wobei ferner Struktureinheiten bevorzugt sind, in denen sich das (die) Sauerstoffatom(e) innerhalb der oben näher definierten Alkyloxyalkyl-Gruppen z.B. in der 3-, 3.6-, 3.6.9-, 3.6.9.12-Position, usw., je nach Gesamtlänge des Substituenten, befindet; wie z.B. 2,3-Di(ethyl-2-oxydecyl)thieno[3,4-b]pyrazin; 2,3-Di(propyl-3-oxydecyl)thieno[3.4-b]pyrazin; 2,3-Di(butyl-4-oxydecyl)thieno[3.4-b]pyrazin; 2.3-Di(2-(2-(decyloxy)ethoxy)ethyl)thieno[3,4-b]pyrazin; 2,3-Di(2-(2usw.; (undecyloxy)ethoxy)ethyl)thieno[3,4-b]pyrazin: 2.3-Di(2-(2-(dodecyloxy)ethoxy)ethyl)thieno[3,4-b]pyrazin; usw., wobei jeweils die Gesamtzahl der C-Atome 22 nicht übersteigt; weiterhin bevorzugt sind Struktureinheiten, in denen das Sauerstoffatom der oben definierten Alkyloxyalkyl-Substituenten das Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt wird;
- 2,3-Di(cyclopentyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(cyclopentenyl)thieno[3,4-b] pyrazin-, 2,3-Di(cyclohexyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(cyclohexadienyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(cyclohexadienyl)thieno[3,4-b]pyrazin-, 2,3-Di(phenyl)thieno[3,4-b]pyrazin- und 2,3-Di(benzyl)thieno[3,4-b]pyrazin-Strukturein-heiten, wobei die oben angegebenen Substituenten wiederum durch eine oder mehrere der für R¹ definierten Gruppen substituiert sein können;
- $5.6-Di(decyloxy) cyclobuta [b] thieno [3.4-e] pyrazin-, \quad 5.6-Di(undecyloxy) cyclobuta [b] thieno [3.4-e] pyrazin-, \quad 5.6-Di(dodecyloxy) cyclobuta [b] thieno [3.4-e] pyrazin-.$
- 5,6-Di(tridecyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-,5,6-Di(tetradecyloxy)cyclo-

buta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-, 5,6-Di(pentadecyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-, 5,6-Di(hexadecyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-, 5,6-Di(heptadecyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin- und 5,6-Di(octadecyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-Struktureinheiten; weiterhin bevorzugt sind Struktureinheiten in depen die oben definierten Etherreste durch die open definierten Etherreste durch die open definierten

- tureinheiten, in denen die oben definierten Etherreste durch die entsprechenden Thioetherreste ersetzt sind;
 - 5,6-Di(cyclopentyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-, 5,6-Di(cyclopente-nyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-, 5,6-Di(cyclohexyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-, 5,6-Di(cyclohexenyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-,
- 5,6-Di(cyclohexadienyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-, 5,6-Di(phenyl)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin- und 5,6-Di(benzyl)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin-Struktureinheiten, wobei die oben angegebenen Substituenten wiederum durch eine oder mehrere der für R¹ definierten Gruppen substituiert sein können:
- 2-Decyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Undecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Dodecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Tridecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Tetradecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Pentadecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Hexadecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Hexadecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Hexadecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Hexadecyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-Struktureinheiten;
- 2-Cyclopentyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Cyclopentenyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Cyclohexyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Cyclohexenyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Phenyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Phenyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol- und 2-Benzyl-1H-thieno[3,4-d]imidazol-Struktureinheiten; 2-Butylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Pentylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-
- Butylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Pentylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Hexylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Heptylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Octylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Nonylthio-1H-thieno[3,4-d]-imidazol-, 2-Decylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Undecylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Tridecylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Tetradecylthio-1H-thieno[3,4-d]-imidazol-, 2-Pentadecylthio-1H-thieno[3,4-d]-imidazol-, 2-Heptade-

cylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-, 2-Octodecylthio-1H-thieno[3,4-d]imidazol-Struktureinheiten, wobei die oben angegebenen Substituenten wiederum durch eine oder mehrere der für R¹ definierten Gruppen substituiert sein können.

Die Anteile der oben definierten Struktureinheiten (I) und (II) in den erfindungsgemäßen Polythiophenen betragen ungefähr 1 bis ungefähr 99 Mol-% (I) und ungefähr 99 bis ungefähr 1 Mol-% (II), vorzugsweise ungefähr 30 bis ungefähr 70 Mol-% (I) und ungefähr 70 bis ungefähr 30 Mol-% (II), und insbesondere ungefähr 50 Mol-% (I) und ungefähr 50 Mol-% (II), wobei sich die Anteile dieser beiden Struktureinheiten jeweils zu 100 Mol-% addieren. Vorzugsweise ist die Abfolge der beiden Struktureinheiten (I) und (II) alternierend.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) der erfindungsgemäß hergestellten Polythiophene, gemessen durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard beträgt im allgemeinen ungefähr 1.000 bis ungefähr 500.000, bevorzugt ungefähr 10.000 bis ungefähr 250.000, und insbesondere ungefähr 30.000 bis ungefähr 80.000. Die Uneinheitlichkeit der Molekulargewichtsverteilung, d.h. der Quotient aus dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_w/M_n) , beträgt ungefähr 2 bis ungefähr 4, bevorzugt ungefähr 2 bis ungefähr 3, und insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 2,5.

Die erfindungsgemäßen Polythiophene können mittels aller für die Polymerisation von Pyrrolen oder Thiophenen geeigneten Umsetzungen polymerisiert werden, wie z.B. mittels der eingangs erwähnten chemischen oder elektrochemischen Oxidation; einige der Polythiophene, die beispielsweise Alkyl-, Alkoxy-, Acylamino- oder Alkyloxyalkyl-Substituenten tragen, können auch durch katalytische Kupplung von metallorganischen Reagenzien (meistens

- 17 -

Grignard-Reagenzien) umgesetzt werden. Bezüglich der Details dieser Umsetzung wird auf die in der Einleitung referierte Literatur verwiesen.

Die bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polythiophene stellen jedoch die Umsetzung nach Stille, die bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sowie die Umsetzung nach Suzuki (s. A. Suzuki et al. "Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkanes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst", J. C. S. Chem. Comm., 1979, S. 866-867) dar, die im folgenden näher erläutert werden sollen.

Bei der Suzuki-Umsetzung werden 2,5-Dihalogen- oder 2,5-Triflat-substituierte Thiophene, die der erfindungsgemäßen Struktureinheit (II) entsprechen, mit Thiophendiborsäure oder Thiophendiborsäureestern in Anwesenheit einer Base, vorzugsweise Natriumethoxid, und eines Palladium-Komplexes der Struktur PdL₄ (L = Ligand), vorzugsweise Pd(PPh₃)₄, umgesetzt.

25

15

20

30

Sub = Halogen oder Triflat X,Y = wie oben definiert

R = H oder Alkyl

Als bevorzugte Borane werden bei dieser Umsetzung Thiophen-2,5-diborsäure und "ihre" Ester eingesetzt. Bezüglich weiterer Details dieser Umsetzung wird auf die oben referierte Literaturstelle verwiesen.

- Selbstverständlich können im Rahmen der Suzuki-Umsetzung die Diborsäure(ester)derivate der den obigen Struktureinheiten (II) entsprechenden Thiophenderivate mit 2,5-Dihalogen- oder 2,5-Triflat-substituiertem Thiophen, das
 der Struktureinheit (I) entspricht, umgesetzt werden.
- Das insbesondere bevorzugte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polythiophene stellt jedoch die bereits eingangs erwähnte Stille-Umsetzung dar. In dieser Umsetzung werden 2,5-Dihalogenthiophen bzw. 2,5-Ditriflatthiophen und an den dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatomen Bis(trialkylzinn)-substituierte Thiophenderivate, die der oben definierten Struktureinheit (II) entsprechen, oder 2,5-Bis(trialkylzinn)thiophen und an den dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatomen Bis(halogen)- oder Bis(triflat)-substituierte Thiophenderivate, die der oben definierten Struktureinheit (II) entsprechen, nach dem folgenden Schema miteinander in geeigneten Lösungsmitteln in Anwesenheit von geeigneten Pd(0)- oder Pd(II)-Komplexen oder Salzen als Katalysator umgesetzt.

Sub = Halogen oder Triflat

$$k' = 1,2,3,...10$$

Unter den in obigem Schema erwähnten Substituenten "Sub" werden Halogen-substituierte Derivate bevorzugt eingesetzt. Sofern Bis(triflat)-, d.h.
(CF₃SO₃)-substituierte Edukte eingesetzt werden, kann z.B. LiCl zur Verbesserung der Reaktivität zugesetzt werden.

Aufgrund der milden Bedingungen ihrer Durchführung toleriert diese Reaktion alle Arten von Substituenten, wie z.B. Amin-, Acyl-, Ester-, Ether- und Nitro-Gruppen.

Als Katalysatoren werden Pd(II)- oder Pd(0)-Komplexe eingesetzt. Als bevorzugte Katalysatoren sind insbesondere die folgenden zu nennen: Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium (Pd2dba3), Pd(Ph3P)2Cl2, wobei "Ph" für C6H5 steht, und Pd(Ph3P)4. Bei der Verwendung von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium können verschiedene Liganden zugesetzt werden, wobei der katalytisch wirksame Katalysator PdL4 in situ durch Ligandenaustausch zwischen dem schwach koordinierten Pd2dba3 und dem oder den Liganden gebildet wird. Als Liganden sind dabei PPh3, AsPh3, [2-(CH3)C6H4]3P, P(OPh)3 und (2-Furyl)3P, wobei "Furyl" für eine 2-Furylgruppe steht, verwendet werden. Die Menge des eingesetzten Katalysators beträgt ungefähr 2 bis ungefähr 10 Mol-%, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 5 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Menge des Bis(trialkylzinn)-substituierten Edukts.

Obwohl im allgemeinen alle Lösungsmittel, die in der Lage sind, die eingesetzten Edukte und Katalysatoren in Lösung zu halten, eingesetzt werden können, stellen DMF, NMP und cyclische Ether, wie z.B. THF und Dioxan, die am meisten geeigneten Lösungsmittel dar. Unter diesen werden DMF und THF bevorzugt eingesetzt.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt, wobei Temperaturen von ungefähr 50 °C bis ungefähr 100 °C bevorzugt sind. Die Reaktionsdauer variiert je nach verwendeten Edukten und/oder Katalysatoren zwischen 1 Tag und 1 Monat, vorzugsweise 1 Tag bis 1 Woche.

- 5 Durch diese relativ milde Umsetzung ist es möglich, Polythiophene mit folgenden vorteilhaften Eigenschaften herzustellen:
 - Die erhaltenen Thiophene weisen lediglich geringe oder keine strukturellen Defekte, Dotierung oder Überoxidation auf;
- es ist möglich, eine große Vielzahl funktioneller Gruppen einschließlich Akzeptoren, Donatoren und π -Systemen mit mehreren Bindungen zwischen Kohlenstoff und einem Heteroatom einzusetzen; und
 - es ist möglich, streng alternierende Copolythiophene mit verschieden substituierten Ringen, beispielsweise die Umsetzung von in 3- und 4- Stellung substituierten Thiophenen mit unsubstituierten Thiophenen durchzuführen, was mit den bislang allgemein verwendeten Verfahren zur Polythiophenherstellung nur äußerst schwierig möglich war.

15

Obwohl auch die Suzuki-Umsetzung die oben aufgeführten Vorteile gegenüber den herkömmlichen Methoden aufweist, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Stille-Umsetzung insbesondere bevorzugt, da sie im Unterschied zu Suzuki-Umsetzung - keine zusätzliche Base benötigt.

Ferner stellt die vorliegende Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formeln (IXa) bis (IXc)

10

15

20

25

30

35

in denen "Sub" Wasserstoff (H), Brom (Br), Chlor (Cl), Iod (I), Triflat (CF $_3$ SO $_3$) oder Trialkylzinn ist, und R 1 wie oben definiert ist, und R 2 CH $_2$ R 1 oder CHR 1 $_2$ ist, bereit.

Außerdem werden N,N-substituierte 3,4-Diamino-2,5-dihalogen-(oder ditriflat)thiophene der allgemeinen Formel (X)

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} - C HN & NHC - R^{1} \\
\parallel & & \parallel \\
O(S) & O(S)
\end{array}$$
Sub S Sub (X)

in der "Sub" und R1 wie oben definiert sind, bereitgestellt.

Als Substituenten "Sub" sind die oben erwähnten Halogenreste bevorzugt, weiter bevorzugt sind Iod oder Brom. Bezüglich bevorzugter Reste R¹ wird auf die weiter oben gegebene Auflistung verwiesen.

Obwohl diese Monomerklasse im allgemeinen nach herkömmlichen Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen dargestellt werden können, wird das bei den Beispielen erläuterte allgemeine Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Monomere bevorzugt angewandt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt die Bereitstellung von 5,5"-Bis(trialkylzinn)-2,2':5',2"-Terthiophenen der Formel (XI), die ebenfalls zur Synthese von Oligo- und Polythiophenen mit einer Struktureinheit von mindestens drei unsubstituierten Thiophenringen verwendet werden können, dar,

$$(\mathbb{R}^2)_3 \operatorname{Sn} = S \operatorname{Sn}(\mathbb{R}^2)_3$$
 (XI)

wobei R² eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Butylgruppe, darstellt. Die Herstellung dieser Terthiophene ist in den Beispielen beschrieben.

Ю

15

Dünne Filme der erfindungsgemäßen Polythiophene können durch Vergießen von sorgfältig filtrierten oder zentrifugierten Lösungen in Chloroform oder Trichlorethylen auf ein Glassubstrat hergestellt werden. Durch dieses Verfahren können homogene Filme mit einer Dicke von bis zu 300 nm erhalten werden. Die optische Qualität der Filme ist hoch und weist keine nennenswerte Streuung des Lichts auf. Insbesondere die Polymere mit alternierenden Struktureinheiten (I) und (IIb) besitzen ein Maximum im Absorptionsspektrum bei ungefähr 850 bis ungefähr 900 nm und weisen eine hohe Durchsichtigkeit im sichtbaren Bereich auf, wobei sie ein schwächeres Maximum bei ungefähr 420 nm und ein Minimum bei ungefähr 520 nm besitzen. Diese Werte wurden in THF gemessen, worin diese Substanzen grüne Farbe besitzen. Das gleiche gilt für auf diesen Polymeren erhaltene Filme. Polymere mit Amid- oder Sulfamid-Substituenten besitzen die für Polythiophene typische rote Farbe ($\lambda_{max}=410$ bis 430 nm), sowohl als Filme als auch in THF-Lösungen.

Die Positionen der Maxima im langwelligen Bereich der Lösungen oder Filme aller Copolymere, die Thieno[3,4-b]pyrazin-Einheiten (IIb bis IIe) aufweisen, wird durch deren relativen Anteil bestimmt und liegt im Bereich von ungefähr 400 bis ungefähr 1.000, insbesondere ungefähr 410 bis ungefähr 900 nm.

Die hierin beschriebenen Polythiophene können entweder undotiert oder dotiert zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substanzen, als elektrisch leitfähige Folien, als Halbleiter-Folien, als Zusatzstoff für aktive Elektroden, für LED's, als organische Transistoren und Kondensatoren verwendet werden. Dabei werden diese Copolymere in üblicher Weise verarbeitet und ggf. mit bekannten, für die jeweilige Anwendung erforderlichen Zusatz- und Konfektionierungssubstanzen vermischt bzw. nach bekannten Verfahren verarbeitet.

15

Darüber hinaus stellt die vorliegende Erfindung noch ein Verfahren zur antistatischen Ausrüstung eines den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substrats durch Aufbringen einer Schicht enthaltend ein elektrisch leitfähiges organisches Polymer auf die Oberfläche der Substrate bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf die Oberfläche des Substrats durch Polymerisation eine Schicht mindestens eines Polythiophens erzeugt, das die oben definierten Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II) enthält. Diese oben genannte Schicht kann dabei auch ausschließlich aus dem oben definierten leitfähigen organischen Polymer bestehen.

Ferner stellt die vorliegende Erfindung ein elektrisch leitfähiges Material bereit, das mindestens ein Polythiophen gemäß der vorliegenden Erfindung enthält.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr an einigen ausgewählten Beispielen weiter erläutert werden.

5 BEISPIELE

15

Modelluntersuchungen an einigen bevorzugten erfindungsgemäßen Polythiophenen

Die Vorteile der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwirklichten neuen Strategie zur Bereitstellung elektrisch leitfähiger Polymere auf der Basis von Copolythiophenen soll im folgenden nochmals detailliert anhand von einigen Modellsubstanzen näher erläutert werden.

2,3-Didecylthieno[3,4-b]pyrazin-thiophen-Oligomer

Um zu den erfindungsgemäßen Co-Oligomeren oder Copolymeren zu gelangen, wurden die Komponenten 1 und 3 in THF in Gegenwart von $(Ph_3P)_4Pd$ oder $(Ph_3P)_2PdCl_2$, das in einer katalytischen Menge von 2 bis 5 Mol-%, bezogen auf die in untenstehendem Schema dargestellte Komponente 1 verwendet wurde, umgesetzt. Bei dem untenstehend gezeigten Dibromid 1 begann die Umsetzung bereits bei Raumtemperatur.

Um genauere Informationen bezüglich der Strukturen der erhaltenen Polymere zu erhalten, war es nötig, zunächst die Struktur der im Anfangsstadium der Polymerisation gebildeten Oligomeren zu untersuchen. Eine derartige Untersuchung ist im allgemeinen dann möglich, wenn man ein Edukt im Überschuß einsetzt und die Umsetzung bei niedriger Umwandlungsrate

unterbricht. Ein Beispiel für eine derartige Umsetzung ist untenstehend gezeigt.

 $\underline{7}$ = M* 580, λ_{max} 503 nm

 $\underline{8}$ = M* 662, λ_{max} 530 nm

 $9 = M*1070, \lambda_{max} 617 \text{ nm}$

10

In diesem Schema sind m und k jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 10, 1 ist eine ganze Zahl von 1 bis 3000, R ist Alkyl, λ_{max} stellt die Wellenlänge der maximalen Absorption im sichtbaren Bereich dar.

"Kurze" Oligomere 7, 8 und 9 wurden aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, und als reine Verbindungen nach einer Trennung mittels einer Silica-

- 26 -

Gel-Säule erhalten. Eine Fraktion "längerer Oligomere", die nach dem Abtrennen erhalten wurde, wurde durch Massenspektroskopie mit "matrix-assisted laser-desorption ionisation" (MALDI) untersucht. Mit dieser Methode ist es möglich, die Masse der intakten Moleküle ohne deren Zerstörung zu erhalten. Dabei ist zu beachten, daß bei der Trennung über die Silica-Gel-Säule die in den Oligomeren noch vorhandenen Zinnreste abgespaltet werden. Die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

MALDI-Massenspektrum des Oligomers 4 als Mischfraktion

4	-	2	3	4	5	9	7	∞
Χ	1160	1242	1324	1574	1656	1738	2070	2154
E	2	2	2	3	3	3	77	7
$\Sigma(k+m)$	4	5	9	4	5	9	\$	9
m/k, mögliche Werte	2/1,1	1/2,2 2/1,2	1/2.3 2/2.2 3/1.2	17171	2/1.1,2	1/1,2,2 oder 1,1,3 2/1,1,2 3/1,1,1	1/1,1,1,1	271.11.1
Relativintensität	1,5	0,85	0,30	2,4	1,15	0,30	0.45	0,15

Bemerkung: M* = relatives, monoisotopes Molekulargewicht

Wie ein Vergleich der erhaltenen Massen in der Reihe 4, 1-2-3; 4-5-6; und

7-8, die jeweils die gleiche Anzahl von Thieno[3,4-b]pyrazin-Einheiten (Σl

= 2,3,4) besitzen, existiert bei dieser Umsetzung, in der eines der Edukte im Überschuß eingesetzt wurde, keine regelmäßige Alternierung zwischen

den 3,4-unsubstituierten Thiophenringen und den Thieno[3,4-b]pyrazin-Ringen.

In einigen Fällen sind die Pyrazinringe durch mehr als einen Thiophenring

voneinander getrennt. So entspricht z.B. das Molekulargewicht 1738 drei

Thienopyrazin-Fragmenten ($\Sigma l = 3$) und sechs Thiophenringen ($\Sigma (k+m) =$

6). Da $\Sigma k \geq \Sigma l$, betragen die für m möglichen Werte 1,2 und 3. Sofern

m 1 ist, kann der Satz an k-Werten 1,2,2 oder 1,1,3 betragen, wobei innerhalb des ersten Sets Umlagerungen möglich sind, die dann zu einem

Satz 2,1,2 oder 2,2,1 führen, die drei isomeren Oligomeren entsprechen.

Diese Art von "Homokupplung" erfolgt weniger ausgeprägt, sofern gleiche molare Mengen der beiden Edukte (1 und 3) zur Umsetzung gebracht werden. Nach der Reinigung werden bei dieser Ausführungsform Polymere erhalten, deren Elementaranalyse ungefähr ein 1:1-Verhältnis der beiden Monomeren aufweist. Die im Rahmen dieser Reaktion erhaltenen Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) der ausgehend von 1 und 3 erhaltenen Polymere der allgemeinen Formel 4 liegen zwischen ungefähr 20.000 bis ungefähr 100.000, vorzugsweise bei ungefähr 50.000, jeweils gemessen durch GPC unter Verwendung von Polystyrol als Standard. Die Polydispersität (M_w/M_n) liegt bei ungefähr 2,0 bis ungefähr 3,0, vorzugsweise bei ungefähr 2,0 bis 2,5.

Bei den analogen Umsetzungen weiterer Copolythiophene gemäß untenstehendem Schema

WO 97/32914

PCT/EP97/01140

- 29 -

T = H oder Trialkylzinn

m, k, l = wie oben definiert

R = Alkylgruppe, vorzugsweise CH₃

R' = Alkanoyl mit 16 bis 22 C-Atomen

10

mit R" = Alkyl oder Alkoxyl mit 10 bis 22 C-Atomen
R" = Alkyl mit 10 bis 22 C-Atomen

15

werden Copolythiophene mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen ungefähr 30.000 bis ungefähr 60.000, vorzugsweise bis ungefähr 50.000, und einer Polydispersität von ungefähr 2,0 bis ungefähr 3,0 erhalten.

20

Diese Polythiophene der allgemeinen Formeln 4, 5 und 6 mit Alkyl- (oder Alkoxyalkyl-)Substituenten mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen sind in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Chloroform und THF, löslich.

In all diesen Fällen ist selbstverständlich die alternierende Abfolge zwischen substituiertem und unsubstituiertem Thiophen bevorzugt.

Eine sehr interessante Modifikation des Thieno[3,4-b]pyrazin-Fragments schließt die Ausdehnung der Konjugation innerhalb der zu polymerisierenden Pyrazin-Komponente ein. Dieses zusätzliche konjugierte System kann heterocyclisch oder nicht-heterocyclisch sein. Im letzteren Fall kann es aus einer, zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen unter Bildung von 4-, 6-, usw. - gliedrigen Ringen aufgebaut sein. Das 4-gliedrige Ringsystem des Cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazins ist von besonderem Interesse, da es einen neuen ungewöhnlichen Polythiophen-Typ mit spezieller Elektronendichteverteilung und damit neuen physikalischen Eigenschaften darstellt.

15 Allgemeines Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Monomeren

5.7-Dibromthieno[3.4-b]pyrazine der allgemeinen Formel 11, die interessante Monomere zur Synthese von undotierten oder dotierten Poly- und Oligothiophenen der allgemeinen Formeln 4 und 6, wie oben definiert, darstellen, werden vorzugsweise wie folgt erhalten:

R' = H, C_1 - bis C_{22} -Alkyl oder C_1 - bis C_{22} -Alkoxyalkyl i: Umsetzung mit einem Brom-Dioxan-Komplex in THF,

25

30

ii: Umsetzung von R'-CO-CO-R' in Gegenwart von Triethylamin in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Methylenchlorid

Die Synthese von 3,4-Diaminothiophen ist in der Literatur beschrieben (s. F. Outurquin et al. "Synthéses du diamino-3,4 thiophène de quelques dérivés de substitution", Bulletin de la Société Quimique de France 1983, S. II-153 bis II-158 und WO 87/05296). Alkyl- oder Alkoxyalkyl-substituierte 1,2-Diketone können in einfacher Weise durch Oxidation von Acetylen erhalten werden (s. D.G. Lee "The preparation of α -diones. Phase-transfer assisted oxidation of alkynes by potassium permanganate", Synthesis, 1978, S. 462-463). Die Umsetzung wird durch das folgende Schema veranschaulicht.

Bevorzugte Ausführungsformen des obigen Monomers 11 stellen die im folgenden beschriebenen Monomere der allgemeinen Formeln 14 und 17 dar.

Die 2,3-Dialkoxy-5,7-dihalothieno[3,4-b]pyrazine der allgemeinen Formel 14 können wie folgt erhalten werden:

i: Br_2 -Dioxan(1:1)-Komplex, THF, -10 °C bis Raumtemperatur (X = Br), oder $I_2/KIO_3/wäßr$. $H_2SO_4/ACOH/CCI_4$. Rückfluß (X = I)

ii: R'CH2I, Ag2CO3, Toluol, Raumtemperatur, Rückfluß, Ultraschall,

- 32 -

 R^1 = wie oben definiert,

X = Halogen

10

25

2-Alkyl(aryl)-3-alkoxy-5,7-dibromothieno[3,4-b]pyrazine (IIc) können wie folgt synthetisiert werden:

i: 2 mol Et₃N, abs. EtOH, 0 °C;

ii: $R^1COCO_2R^3$ oder $R^1COCOOH$ ($R^1 = H$, oder wie in Anspruch 1 definiert, insbesondere Alkyl oder Aryl, wie dort definiert, $R^3 = Alkyl$), 16 h, Raumtemperatur;

iii: R^2I ($R^2 = CH_2R^1$ oder CHR^1_2), Ag_2CO_3 , Toluol, 20 bis 110 °C, Ultraschall.

Das wichtigste Zwischenprodukt zur Synthese von IIc, Verbindung 10 (3-Alkyl-5,7-dibrom-1,2-dihydro-2-oxothieno[3,4-b]pyrazin) ähnelt der Substanz, die ausgehend von 3,4-Diaminothiophen und Ethylpyruvat von F. Outurquin, P. Lerouge und C. Palmier (Bull. Soc. Chim. Fr., 1086, 2, S. 267-275) erhalten wird. Das dort beschriebene Produkt enthielt jedoch keine Bromatome, und deren weitere chemische Umsetzung ist verschieden von den hier durchgeführten Umsetzungen.

Die 5,6-Dialkoxy-1,3-dibromcyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazine der allgemeinen Formel 17 können wie folgt erhalten werden:

20

abs. EtOH, Raumtemperatur

ii: Br_2 -Dioxan(1:1)-Komplex, THF, -10 °C bis Raumtemperatur iii: $R'CH_2I$, Ag_2CO_3 , Toluol, Raumtemperatur, Rückfluß, Ultraschall R' = lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkyl

Die 5,7-Dibrom- oder 5,7-Diiod-1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dioxothieno[3,4-b]pyrazine 13 können ausgehend von der bekannten Verbindung 12 (s. F. Outurquin et al., Bull. Chem. Soc. France 1983, 5-6, II-153 - II-154) in einer Ausbeute von 60 bis 90% als gelblich-braunes bis dunkelbraunes Pulver erhalten werden. Sie besitzen in praktisch allen Lösungsmitteln eine äußerst geringe Löslichkeit, deren Qualität kann jedoch durch Mikroanalyse über den Br- oder I-Gehalt überprüft werden (s. F. Outurquin et al., a.a.O.)

Die Monomeren 14 und 17 können ausgehend von den Amiden 13 bzw. den Verbindungen 16 durch O,O'-Alkylierung mit den korrespondierenden Iodiden (RCH₂I) unter ähnlichen Bedingungen wie in G.C. Hopkins et al., J. Org. Chem., 32, S. 4040 (1967) angegeben hergestellt werden. Bei Verwendung der Silbersalze der Amide überwiegt O,O'-Alkylierung gegen-

- 34 -

über einer N,N'-Alkylierung, wenn die Umsetzung in einem aprotischen unpolaren Lösungsmittel, vorzugsweise in einem Kohlenwasserstoff, durchgeführt wird. Besonders bevorzugt wird Toluol verwendet, da es eine Umsetzung bei höheren Temperaturen zuläßt. Es ist notwendig, die Umsetzung unter normalem Rühren durchzuführen und in bestimmten Zeitabständen mit Ultraschall zu behandeln, um die Geschwindigkeit der heterogenen Umsetzung zu beschleunigen. Unter diesen Bedingungen verläuft die Umsetzung innerhalb einiger Tage vollständig, und es wird eine Ausbeute von ungefähr 40% bis ungefähr 70% erhalten. Auf N,N'- und O,O-Alkylierung zurückzuführende Produkte wurden nicht isoliert. Die Ausgangsverbindung 15 wird in einfacher Weise und hoher Ausbeute ausgehend von 3,4-Diaminothiophen und kommerziell erhältlichem 1,2-Diethoxy-2,3-dioxocyclobuten gemäß dem von A.H. Schmidt et al. in Synthesis, S. 869 (1978) beschriebenen Verfahren erhalten. Anschließend werden in der gleichen Weise wie oben beschrieben die Bromierung und O,O-Dialkylierung durchgeführt und das Monomer 17 erhalten.

Die Isolierung und Reinigung der Monomeren 14 und 17 wird durch Chromatographie über eine Silica-Gel-Säule und anschließendem Umkristallisieren durchgeführt. Die erhaltenen Verbindungen sind bei Raumtemperatur an der Luft stabil. Ihre thermische Beständigkeit ist ebenfalls ausreichend für die nachfolgenden Umsetzungen, und es wurde über mehrere Stunden hinweg kein Abbau in Lösung bei Temperaturen bis zu 100 - 120 °C unter Schutzgasatmosphäre beobachtet.

25

20

Eine weitere interessante Monomerklasse stellen die N,N-substituierten 3,4-Diamino-2,5-diiodthiophene der allgemeinen Formel 18 dar. Diese können wie folgt erhalten werden:

30 i: RCOCl oder RSO₂Cl oder RCSCl, Pyridin

ii: I2/KIO3, AcOH/H2SO4/CCI4, Rückfluß

10

iii: (lediglich sofern R' = RC(O): Lawesson-Reagenz, Toluol, Rückfluß R' = RC(O), RSO₂, RC(S) mit R = lineares oder verzweigtkettiges C_1 -bis C_{22} -Alkyl oder lineares oder verzweigtkettiges C_1 - bis C_{22} -Alkoxyalkyl.

Ausgangsverbindungen und erfindungsgemäße Monomere

Docosan-11,12-dion

$$3H_{21}C_{10}-C \equiv C-C_{10}H_{21} + 4KMnO_4 + 2H_2O$$

 $\longrightarrow 3H_{21}C_{10}-CO-CO-Cl_0H_{21} + 4MnO_2 + 4KOH$

11-Docosyn wurde gemäß dem allgemeinen, oben gezeigten Verfahren (D.G. Lee et al., Synthesis, 1978, S. 462-463) oxidiert.

11-Docosyn (hergestellt nach dem von T.M. Fyles in J. Org. Chem. 1984, S. 753-761 beschriebenen Verfahren) (15,3 g, 0,05 Mol) und Adogen[®] 464 (5,7 g, erhältlich von ALDRICH) wurden in einem Gemisch aus 360 ml Dichlormethan und 18 ml Eisessig gelöst. Kaliumpermanganat (21,6 g, 0,136 Mol) wurde fein pulverisiert und zu der am Rückfluß gehaltenen und heftig gerührten Lösung zugegeben. Dieses Gemisch wurde unter Rückfluß vier Stunden lang gerührt. Der Überschuß an Oxidationsmittel und das ausgefallene Mangandioxid wurden durch Zugabe einer Lösung von Natriumnitrit oder

-sulfit und Versetzen mit verdünnter Mineralsäure bis zur vollständigen Entfärbung zerstört. Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten wurden nacheinander mit Wasser, 2%iger NaOH, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das organische Lösungsmittel verdampft und die resultierende wachsartige Substanz aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 10,8 g (64% d. Theorie) Docosan-11,12-dion als hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 68,5-69 °C (Methanol) erhalten.

3,4-Diamino-2,5-dibromthiophen (-dihydrobromid)

3,4-Diaminothiophen (hergestellt nach dem bereits oben beschriebenen Verfahren von F. Outurquin) (1,14 g, 10 mMol) wurde in 30 ml trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend wurden 4,96 g (20 mMol) Brom-1,4-dioxan(1:1)-Komplex in kleinen Anteilen bei -10 °C zu der gerührten Lösung zugegeben. Diese wurde schwarz, und es fiel ein schwarzer Feststoff aus. Man ließ das Reaktionsgemisch sich bis auf Raumtemperatur erwärmen und rührte zwei Stunden lang nach. Anschließend wurde trockener Diethylether zugegeben (100 ml), der Niederschlag abgetrennt, mit trockenem Ether gewaschen und unter Stickstoff getrocknet. Es wurden 4,22 g eines grau-braunen Pulvers erhalten. (Ausbeute: 98% bezogen auf 3,4-Diamino-2,5-dibromthiophen-dihydrobromid.)

Diese Substanz besitzt eine begrenzte Stabilität und wurde in den weiteren Umsetzungen ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5,7-Dibrom-2,3-didecylthieno[3,4-blpyrazin (1)

20

3,4-Diamino-2,5-dibromthiophen-dihydrobromid (5,2 g, 12 mMol) und Docosan-11,12-dion (3,4 g, 10 mMol) wurden unter Stickstoff in 35 ml Dichlormethan und 35 ml absolutem Ethanol miteinander vermischt. Es wurde Triethylamin (2,6 g, 26 mMol) bei 0 °C tropfenweise zu dem gerührten Gemisch zugegeben, das anschließend 1,5 Stunden lang bei 60 °C gehalten wurde. Anschließend wurde Chloroform (200 ml) zugegeben und eine schwarze Suspension durch Celite (Manville, Filtration and Minerals) filtriert, um gebildete Feststoffe zu entfernen. Der Filterkuchen wurde mit Chloroform gewaschen und die vereinigten Lösungen wurden kurz gerührt und mit Aktivkohle erwärmt. Filtration durch Celite und Verdampfen des

WO 97/32914 - 38 -

Lösungsmittels bei vermindertem Druck ergab einen braunen Feststoff, der mit Methanol gewaschen wurde und anschließend aus diesem umkristallisiert wurde. Es wurden 3,3 g (57%) 5,7-Dibrom-2,3-decylthieno[3,4-b]pyrazin als gelbe Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 50,9 °C (Zersetzung) erhalten.

PCT/EP97/01140

5.7-Dibrom-2,3-dipentylthieno[3,4-b]pyrazin (11, $R^1 = C_5H_{11}$)

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise ausgehend von Dodecan-6,7-dion und 3,4-Diamino-2,5-dibromthiophen-dihydrobromid in 39%iger Ausbeute (d. Theorie) erhalten. Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 103,0-103,5 °C (Zersetzung) (aus Methanol).

13C-NMR (100 MHz, Chloroform-d) δ, ppm:
13,98 (CH₃),
22,49, 27,51, 31,70, 35,23 (CH₂),
103,08 (C-Br),
139,31 (C-N),
158,08 (C=N)

3,4-Di(decanoylamino)thiophen

5

20

30

3,4-Diaminothiophen (2,0 g, 17 mMol) wurde in Pyridin gelöst und tropfenweise zu einer gerührten Lösung von 6,5 g (34 mMol) Decanoylchlorid (Siedepunkt 125 °C bei 45 mbar) über eine Spritze zugegeben. Es wurde über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetztes Eiswasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die organischen Schichten wurden mit Wasser, 2%iger NaOH und nochmals mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO₄, das mit

- 39 - .

Aktivkohle zum Entfernen der gefärbten Verunreinigungen versetzt war, getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein Feststoff erhalten, der aus einem Toluol-Hexan-Gemisch umkristallisiert wurde. Der Feststoff besaß einen Schmelzpunkt von 99-100 °C. Die Ausbeute betrug 6,7 g (90% d. Theorie).

¹³C-NMR (100 MHz; Chloroform-d) δ, ppm: 14.11 (CH₃), 22.69, 25.75, 29.34, 29.44, 29.53, 31.89, 36.97 (CH₂), 113.35 (C-H), 139.31 (C-N), 172.64 (C=O).

15 3,4-Di(hexadecanoylamino)thiophen

20

Diese Verbindung wurde ausgehend von 3,4-Diaminothiophen und Palmitoylchlorid (Siedepunkt 141 °C bei 1,4 mbar) in ähnlicher Weise wie oben in einer Ausbeute von 70% d. Theorie hergestellt. Der Schmelzpunkt betrug 107-109 °C (aus Toluol-Hexan).

3,4-Di(decanoylamino)-2,5-diiodothiophen (18, $R^1 = C(O)C_0H_{19}$)

Es wurde das von R.F. Heck in Organic Reactions, <u>27</u>, S. 345ff. (1982) beschriebene Iodierungsverfahren verwendet. Ein Gemisch aus 1,7 g (4 mMol) 3,4-Di(decanoylamino)thiophen, 0,9 g (3,6 mMol) Iod, 0,5 g (2,4 mMol) Kaliumiodat, 2,0 ml 30%ige Schwefelsäure, 12 ml Tetrachlorkohlenstoff und 7,0 ml Eisessig unter Erwärmen (75 °C) zwei Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde ein Niederschlag

gesammelt, mit Methanol gewaschen und aus einem Toluol-Ethanol-Gemisch umkristallisiert. Es wurden 2,1 g (78% d. Theorie) 3,4-Di(decanoylamino)-2,5-diiodothiophen mit einem Schmelzpunkt von 213-215 °C (Zersetzung) erhalten.

5

3,4-Di(hexadecanoylamino)-2,5-diiodothiophen (18, R = $C(O)C_{15}H_{31}$)

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise wie oben in einer Ausbeute von 83% d. Theorie hergestellt. Ihr Schmelzpunkt betrug 201-203 °C (Zersetzung) (Toluol-Ethanol).

2.5-Bis(trimethylzinn)thiophen (3, R = Alkyl = CH₃)

15

wurde nach dem von H. Zimmer in J. Org. Chem. 49, S. 5250-5253 (1984) beschriebenen Verfahren hergestellt.

20 5,5'-Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen

wurde nach dem von S. Kotani et al. in J. Organomet. Chem. 429, S. 403-413 (1992) beschriebenen Verfahren hergestellt.

25

30

5.5"-Bis(trimethylzinn)-2,2':5',2"-terthiophen (VI, $R^2 = Alkyl = CH_3$)

2,2':5',2"-Terthiophen (2,48 g, 10 mMol) wurden in trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde durch Einleiten eines leichten Stickstoffstroms deoxygeniert, auf -50 °C abgekühlt, und es wurden 8,0 ml 2,5 M n-BuLi in Hexan

(20 mMol) unter Rühren tropfenweise zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt, und das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde in 15 ml THF gelöstes Trimethylzinnchlorid (4,0 g, 20 mMol) zugegeben und über Nacht gerührt. Das THF wurde verdampft, der Rückstand in Ether gelöst, die Etherlösung mit Wasser und Alkalilauge gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde verdampft, der Feststoff in Hexan aufgenommen und mittels Celite filtriert. Das Hexan wurde verdampft, und es wurde ein grünes Öl, das zu einem grünen Feststoff auskristallisierte, erhalten. Dieser wurde mit Methanol gewaschen und im Excisator über CaCl₂ getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,8 g (50% d. Theorie). Der Schmelzpunkt betrug 107-110 °C.

13C-NMR (100 MHz, Chloroform-d) δ, ppm:
-8,23 (CH₃)
124,16, 124,77, 135,91 (CH),
136,07, 137,55, 142,71 (quaternäres C).

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ, ppm: 20 0,38 s (18H), 7,06 s (2H), 7,08 d (3,4 Hz, 2H), 7,27 d (3,4 Hz, 2H).

5.7-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dioxothieno[3,4-b]pyrazin (13, X = Br)

Das Edukt 12 wurde gemäß dem von F. Outurquin in Bull. Chem. Soc. France, 1983, II-153 - 159 (Verfahren A) beschriebenen Verfahren erhalten und aus Wasser unter Zugabe von Aktivkohle und des Eindampfens der Mutterlauge auf ein kleines Volumen erhalten. Der Dioxan-Brom-Komplex (1:1, 1.75 g, 7,1 mMol) wurde in kleinen Teilen zu der gerührten Suspension der Verbindung 12 (0,49 g, 2,9 mMol) in 20 ml trockenem THF bei

-10 °C unter Stickstoff zugegeben. Nach der Beendigung der Zugabe wurde das Kältebad entfernt, und man ließ das Reaktionsgemisch sich auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 6-10 Stunden nach. Es wurde ein brauner Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Es wurden 0,64 g (67% d. Theorie) eines Rohprodukts der Verbindung 13 erhalten.

1,2,3,4-Tetrahydro-5,7-diiodo-2,3-dioxothieno[3,4-b]pyrazin (13, X = I) wurde ausgehend vom Edukt 12 unter Bedingungen, wie sie von R. F. Heck beschrieben wurden (Organic Reactions, 27, 1982, S. 345; siehe auch die Darstellung von 3,4-Di(decanoylamino)-2,5-diiodothiophen, wie oben beispielshaft beschrieben) erhalten. Die erhaltene hellbeige Substanz, die eine äußerst geringe Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln aufwies, fiel in ausreichender Reinheit an, so daß sie ohne weitergehende Reinigung in die folgenden Umsetzungen eingesetzt werden konnte.

15

20

25

30

5.7-Dibrom-2.3-di(hexadecyloxy)thieno[3.4-b]pyrazin (14, $R^1 = C_{16}H_{33}$)

Das Edukt 13 (0,59 g, 1,8 mMol), Silbercarbonat (1,10 g, 4,9 mMol), Hexadecyliodid (7,0 g, 20 mMol) wurden in Toluol (70 ml) suspendiert und in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur unter Stickstoff 30 Minuten lang gehalten. Dabei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 100 °C unter Stickstoff 6-8 Stunden lang gerührt, in einem Ultraschallbad (30 min, Raumtemperatur, Stickstoff-Atmosphäre) gehalten. Dieser Ablauf wurde 6- bis 8 mal wiederholt, wobei die Ein-

15

20

25

30

strahlung von hellem Tageslicht ausgeschlossen wurde. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde das dunkle Reaktionsgemisch sorgfältig über Celite® unter moderatem Vakuum filtriert, der Filterkuchen wurde mit einem Hexan-Ether-Gemisch gewaschen, bis das durchlaufende Lösungsmittel farblos ablief. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck verdampft, der Rückstand in Hexan gelöst und über eine Silica-Gel-Säule getrennt. Das Hexadecyliodid wurde mittels Hexan eluiert und das gewünschte Produkt 14 wurde mit einem Hexanether-Gemisch (50:1) eluiert. Es wurden 0,56 g (40% d. Theorie) eines hellgelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 68 °C (Aceton-Methanol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 0,88 t (6H, J 6,5 Hz, <u>CH</u>₃), 1,25 m (48H CH₂x24), 1,45 m (4H, CH₂(CH₂CH₂O)), 1,89 quint (4H, J 6,5 Hz, $CH_2(CH_2O)$), 4,48 t (4H, J 6,5 Hz, CH_2O).

 13 C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 14,33 (CH₃), 22,71, 25,96, 28,37, 29.31, 29.38, 29.61, 29.72 (4- bis 5-fache Intensität), 31.94 (CH₂), 67.86 (CH₂O), 98,63 (C-Br), 136,24 (=C(N)), 151,08 (C=N).

5,7-Dibromo-1,2-dihyro-3-methyl-2-oxothieno[3,4-b]pyrazin

Triethylamin (0.48 g, 4.7 mmol) $\underline{10}$, $R^1 = \text{Methyl}$, wurde tropfenweise bei 0 bis 5 °C zu einer gerührten Suspension von 3,4-Diamino-2,5-dibromthienophen-Dihydrobromid (2,06 g, 4,7 mmol) in 30 ml wasserfreiem Ethanol zugegeben. Das Rühren wurde bei gleicher Temperatur 30 min lang fort- 44 -

geführt. Anschließend wurde bei gleicher Temperatur Ethylpyruvat (0,58 g, 5 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch ließ man sich auf Raumtemperatur erwärmen, und es wurde 16 h lang gerührt. Anschließend wurde es in einen Überschuß an Eiswasser gegossen, der Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet, wobei 1,05 g eines dunkelgrauen Pulvers erhalten wurde. Dieses Produkt wurde ohne weitere Reinigung zur O-Alkylierung verwendet. Eine Analyseprobe wurde durch Auflösen der Verbindung in warmem Chloroform, Abfiltrieren eines schwarzen unlöslichen Rests und Ausfällen der Verbindung durch kaltes Ethanol erhalten.

Die Substanz begann sich bei Temperaturen von mehr als 200 °C ohne Schmelzen zu zersetzen.

 1 H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ, ppm: 2.32 s (3H, CH₃), 11,8 br.s (1H, NH)

 13 C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆); δ, ppm: 20,7 (CH₃), 83,7 (C-7), 106,7 (C-5), 130,6 (C-4a oder C-7a), 134,2 (C-7a oder C-4a), 154,8 (C-2 oder C-3), 159,8 (C-3 oder C-2)

20

5,7-Dibrom-3-ethyl-1,2-dihydro-2-oxothieno[3,4-b]pyrazin

$$10, R^1 = Ethyl$$

Triethylamin (0,20 g. 2 mmol) wurde bei 0 bis 5 °C zu einer gerührten Suspension von 3,4-Diamino-2,5-dibromthiophen-dihydrobromid (1,15 g. 2,66 mmol) in 20 ml wasserfreiem Ethanol zugegeben. Es wurde bei gleicher Temperatur 30 min lang weitergerührt, anschließend Ethyl-2-oxobutansäure (0,27 g. 2,66 mmol), die in 5 ml wasserfreiem Ethanol gelöst war, zugetropft. Das Reaktionsgemisch ließ man sich auf Raumtemperatur erwärmen. und es wurde 16 h lang weitergerührt. Nach dem Abkühlen des Gemischs in einem Eisbad wurde der Niederschlag gesammelt und mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, wobei 0,53 g eines dunkelgrauen Puders erhalten wurde. Diese Substanz wurde ohne weitere Reinigung zur O-Alkylierung eingesetzt. Eine Analyseprobe wurde durch Auflösen der Substanz in Tetrahydrofuran, Abfiltrieren eines schwaren unlöslichen Rückstands und Ausfällen der Verbindung durch kaltes Ethanol erhalten.

15

Der Zersetzungsbeginn wurde bei Temperaturen von 200 °C ohne Schmelzen beobachtet.

 1 H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ, ppm: 1,20 t (3H, CH₃), 2,75 q (2H, CH₂)

 13 C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆); δ, ppm: 10,6 (CH₃), 26,5 (CH₂), 84,1 (C-7), 107,4 (C-5), 130,8 (C-4a oder C-7a), 134,7 (C-7a oder C-4a), 154,8 (C-2 oder C-3), 159,8 (C-3 oder C-2)

Durch Erwärmen (Umkristallisieren) oder auf Siliciumdioxid wurde eine Umlagerung dieser Substanz beobachtet, wobei die C=N-Bindung wanderte und ein E/Z-Gemisch aus 3-Ethyliden-1,2,3,4-tetrahydro-2-oxothieno[3,4-b]pyrazin erhalten wurde.

Allgemeines Verfahren zur O-Alkylierung von in 3-Position substituierten 1,2-Dihydro-2-oxothieno[3,4-b]pyrazinen (10)

Synthese von 2-Alkoxy-3-alkyl(aryl)thieno[3,4-b]pyrazinen (IIc)

Edukt 10 wurde in Mengen von einigen mmol verwendet, es ist jedoch auch möglich, Umsetzungen in größerem Maßstab durchzuführen. Zu diesem Edukt wurde Silbercarbonat in äquivalenten molekularen Mengen und Toluol (50 bis 100) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei Raumtemperatur unter Stickstoff mit Ultraschall behandelt. (* Stimmt das?)

10

Anschließend wurde Alkyliodid (10facher Überschuß an primärem oder sekundärem Iodid) auf einmal eingebracht, und es wurde weitere 10 bis 20 h bei 60 bis 70 °C weitergerührt, wobei alle 3 bis 4 h 5 min lang mit Ultraschall behandelt wurde. Anschließend wurde das Gemisch durch Celite filtriert, der Filterkuchen mit Hexan gewaschen, das Filtrat unter Vakuum abgedampft und das Produkt der O-Alkylierung durch Chromatographie über Silica isoliert.

2-Hexadecyloxy-3-methylthieno[3,4-b]pyrazin

25

30

Isolierung: Elution mit Hexan von Silica. Ausbeute: 57% d.Theorie, Smpkt. 58 bis 59,5 °C (Methanol-Ether).

15

20

25

30

35

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); δ, ppm: 0,85 t (3H, CH₃ in Docosyl, 1,25 s (22H, CH₂)₁₁), 1,39 m (2H, CH₂(CH₂)₃O), 1,49 quint (2H, CH₂(CH₂)₂O), 1,85 quint (2H, CH₂(CH₂O)), 2,52 s (3H, CH₃), 4,45 t (2H, CH₂O).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); δ, ppm: 14,13 (CH₃); 20,84, 22,70, 26,10, 28,51, 29,31, 29,37, 29,56, 29,60, 29,70 (5fache Intensität), 31,93, (CH₂-Gruppen), 67,43 (CH₂O), 98,25 (C-7), 103,59 (C-5), 137,72 (C-4a oder C-7a), 138,25 (C-7a oder C-4a), 151,37 (C-2 oder C-3), 156,73 (C-3 oder C-2)

2-Docosyloxy-3-methylthieno[3,4-b]pyrazin

Isolierung: Elution mit Hexan oder Hexan-Ether (50:1) von Silica. Ausbeute: 50% d. Theorie, Smpkt. 65 bis 67 °C (Methanol-Chloroform).

2-Ethyl-3-hexadecyloxythieno[3,4-b]pyrazin

$$C_2H_5$$
 O- $C_{16}H_3$
 C_2H_5 O- $C_{16}H_3$
 C_2H_5
 C_2H_5

Isolierung: Elution mit Hexan oder Hexan-Ether (50:1) von Silika. Ausbeute: 60% d. Theorie, Smpkt. 42,5 bis 44,5 °C (Methanol-Chloroform).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); δ, ppm: 0,87 t (3H, CH₃ in Hexadecyl), 1,22 s (22H, CH₂)₁₁), 1,31 t (3H, CH₃(CH₂)), 1,39 m (2H, CH₂(CH₂)₃O), 1,49 quint (2H, CH₂(CH₂)₂O), 1,85 quint (2H, CH₂(CH₂)₂O), 1,85 quint (2H, CH₂(CH₂O)), 2,90 q (2H, CH₂ in Ethyl), 4,45 t (2H, CH₂O). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); δ, ppm: 11,13 (CH₃), 14,13 (CH₃); 22.70, 26,13, 27,18, 28,52, 29,28, 29,37, 29,55, 29,58, 29,70 (5fache Intensität), 31,93, (CH₂-Gruppen), 67,26 (CH₂O), 98,05 (C-5), 103,86 (C-7), 137,84 (C-4a oder C-7a), 138,11 (C-7a oder C-4a), 155,14 (C-2 oder C-3), 156,46 (C-3 oder C-2).

4,5,6,7-Tetrahydro-5,6-dioxocyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin (15)

3,4-Diaminothiophen (0,228 g, 2 mMol) wurde unter Stickstoff in absolutem Ethanol (4 ml) gelöst, und 0,359 g (2,11 mMol) 1,2-Diethoxy-3,4-dioxocyclobuten wurde bei Raumtemperatur zu der gerührten Lösung zugegeben. Die Lösung wurde nach wenigen Minuten gelbbraun, und es bildete sich ein Niederschlag. Es wurde über Nacht gerührt, anschließend der Niederschlag entfernt und mit einer kleinen Menge von kaltem Ethanol und Ether gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,31 g (31% d. Theorie). Der Schmelzpunkt lag bei über 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ , ppm): 6,39 s (2H, H_{ar.}), 10,73 br. s (2H, NH).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d₆, δ , ppm): 104,32 (C-H_{ar.}), 130,45 (=C_{ar.}(N)), 171,38 und 177,61 (C=O und =C(NH) oder umgekehrt).

20

25

30

1,3-Dibrom-4,5,6,7-tetrahydro-5,6-dioxocyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin (16)

Verbindung 15 (0,25 g, 1,3 mMol) wurde in trockenem THF (5 ml) suspendiert. Anschließend wurde der Dioxan-Brom-Komplex (1:1, 0,78 g, 3,0 mMol) in kleinen Teilen bei 0 °C unter Rühren unter Stickstoff zugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und das Rühren 6 Stunden lang bei Raumtemperatur fortgesetzt. Das Lösungsmittel wurde verdampft, und der dunkelbraune Niederschlag wurde zunächst mit Methanol und anschließend mit Ether gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,31 g (68% d. Theorie).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆. δ , ppm): 10.95 s (NH).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 88.56 (C-Br), 131,21 (=C_{ar}(N)), 171,53 und 178,08 (C=O und =C(NH) oder umgekehrt).

1,3-Dibrom-5,6-di(dodecyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin (17, $R^1 = C_{12}H_{25}$)

Das Edukt 16 (0,20 g, 0,57 mMol), Silbercarbonat (0,32 g, 1,20 mMol) und Dodecyliodid (3,0 g, 10 mMol) wurden in Toluol bei Raumtemperatur 3 Wochen gerührt. Das Gemisch wurde über Celite[®] filtriert, der Filterkuchen wurde mit Ether gewaschen, und die vereinigten Lösungen wurden verdampft, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine Silica-Gel-Säule aufgetrennt. Der Überschuß an Dodecyliodid wurde durch Hexan entfernt. Das gewünschte Produkt wurde mit einem Hexan-Ether-Gemisch (19:1 → 9:1) eluiert. Die Ausbeute betrug 0,094 g (24% d. Theorie) eines gelblich-grünen Öls, das bei Raumtemperatur kristallisierte. Der Schmelzpunkt betrug 66-67 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 0,87 t (6H, J 6,5 Hz, <u>CH₃</u>), 1,27 m (40H CH₂x20), 1,45 m (4H, <u>CH₂(CH₂CH₂O)</u>), 1,83 quint (4H, J 6,5 Hz, <u>CH₂(CH₂O)</u>), 4,42 t (4H, J 6,5 Hz, <u>CH₂O</u>).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 14,13 (CH₃), 22,70, 25,82, 28,41, 29,26, 29,37, 29,54, 29,59, 29,66 (4-fache Intensität), 31,93 (CH₂), 67,12 (CH₂O), 108,69 (C-Br), 138,45 (=C(N)), 144,87 (>C(O)<), 164,15 (C=N).

UV (THF, λ_{max} , nm (ϵ)): 214 (15.300), 263 (29.100), 323 (7.800), 440 (2.400).

1,3-Dibrom-5,6-di(hexadecyloxy)cyclobuta[b]thieno[3,4-e]pyrazin

15 $(17, R' = C_{16}H_{33})$

25

Diese Verbindung wurde ausgehend von 16 gemäß dem oben beschriebenen Verfahren mit den folgenden Abweichungen durchgeführt. Es wurden 4,3 mMol 16, 4,3 mMol Silbercarbonat, 0,1 Mol Hexadecyliodid eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden 350 ml Toluol verwendet. Die Temperatur betrug -40 - 100 °C und die Reaktionszeit betrug 10 Tage (20 Ultraschall-Erwärmungszyklen). Das Endprodukt wurde auf die gleiche Art wie oben beschrieben isoliert. Die Ausbeute betrug 1,6 g (46% d. Theorie) eines orangefarbigen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 71,5 °C.

¹H-MNR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 0,83 t (6H, J 6,5 Hz, <u>CH₃</u>), 1,22 m (48H CH₂x24), 1,35 m (4H, <u>CH₂(CH₂CH₂O)</u>), 1,80 quint (4H, J 6,5 Hz, CH₂(CH₂O), 4,41 t (4H, J 6,5 Hz, <u>CH₂O</u>).

- 51 -

¹³C-NMR (100 Mhz, CDCl₃, δ , ppm): 14,13 (CH₃), 22,70, 25,82, 28,41, 29,26, 29,38, 29,55, 29,60, 29,71 (4-fache Intensität), 31,94 (CH₂)m 67,12 (CH₂O), 1008,69 (C-Br), 138,46 (=C(N)), 144,88 (>C(O)<), 164,15 (C=N).

ALLGEMEINES VERFAHREN ZUR POLYMERISATION

5

20

Monomere der allgemeinen Formeln 1, 2 oder deren Gemische wurden in Mengen von 1 bis 2 mMol verwendet. Bis(trialkylzinn)thiophene der allgemeinen Formel 3 wurden in gleichen molaren Mengen (oder im 2- bis 10-fachen Überschuß zur Herstellung von Oligomeren) verwendet. Die Edukte wurden in wasserfreiem THF (20-200 ml) gelöst, in einen in einem Ofen getrockneten oder ausgeglühten 2-Hals-Kolben eingebracht und 10 bis 15 Minuten lang ein leichter Stickstoff- oder Argon-Strom durch die Lösung geleitet. Zu der deoxygenierten Lösung wurden 2 bis 5 Mol-% Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid oder Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben. Der Kolben wurde mit einem Rückflußkühler versehen und die Umsetzung bei Temperaturen von ungefähr 40 °C bis ungefähr 70 °C 1 bis 7 Tage lang unter einer Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand von den Wänden des Kolbens durch Zugabe von Methanol abgelöst. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Methanol und Hexan gewaschen, wobei die Trialkylzinnhalogenide entfernt wurden. Die weitere Reinigung wurde durch Soxlet-Extraktion mit Methanol, Hexan oder Aceton (für Substanzen mit geringer Löslichkeit) durchgeführt. Zusätzliche Reinigung ist durch Auflösen des Polymers in Chloroform, THF oder anderen Lösungsmitteln (ggf. unter Verwendung eines Ultraschallbads), Zentrifugieren der Lösung von unlöslichen Teilchen (bei 3.000 bis 5.000 U/min und dem

WO 97/32914 PCT/EP97/01140

- 52 -

Ausfällen der Substanzen mit hohem Molekulargewicht durch Methanol, Hexan oder ein anderes geeignetes Lösungsmittel und anschließendem Zentrifugieren möglich. Falls notwendig, können diese Reinigungsschritte wiederholt werden.

5

OLIGO- UND POLYTHIOPHENE

Beispiel 1

10

2.3-Didecyl-5.7-di(2-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazin (7)

Diese Verbindung wurde in einer Ausbeute von 50% aus dem Reaktionsgemisch isoliert, sofern 2,5-Bis(trimethylzinn)thiophen (3, n = 1, R = CH₃) in 10-fachem molaren Überschuß und 1 (R¹ = jeweils C₁₀H₂₁) miteinander umgesetzt wurden. Die Abtrennung erfolgte über eine Silica-Gel-Säure unter Verwendung von Hexan als Eluationsmittel. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Oligomers betrug 54-55 °C.

- ¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ, ppm: 0,89 t (6H, J 7 Hz), 1.2-1,6 m (28H), 1,95 quint (4H, J 7 Hz), 2,88 t (4H, J 7 Hz), 7,08 dd (2H, H⁴, J(4,5) 5,1 und J(4,3) 3,6 Hz), 7,33 dd (2H, H⁵ J(5,4) 5,1 und J(5,3) 0,8 Hz), 7,58 dd (2H, H³, J(3,4) 3,6 und J(3,5) 0,8 Hz)
- ¹³ C-NMR (100 MHz, Chloroform-d) δ, ppm: 14,14 (CH₃), 22,71, 26,79, 28,48, 29,40, 29,46, 29,70 (doppelte Int.), 31,94, 34,99 (CH₂), 123,57 (Cquat.), 123,84 (CH), 126,05 (CH), 127,03 (CH), 134,98 (Cquat.), 137,61 (Cquat.), 156,32 (C=N).

Beispiel 2

7-(2,2'-Bithiophen-5-yl)-2,3-didecyl-5-(2-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazin (8)

Diese Verbindung wurde aus dem gleichen Reaktionsgemisch wie oben in einer Ausbeute von 15% d. Theorie (Eluationsmittel Hexan) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ, ppm: 0,85 m (6H), 1,2-1,6 (28H), 1,95 m (4H), 2,85 m (4H), 7,04 dd (1H, J. 4,1 und 4,6 Hz), 7,08 dd (1H, 3,8 und 5,0 Hz), 7,13 d (1 H, J. 3,8 Hz), 7,22 breites d (2H, J. 4,35 Hz), 7,33 dd (1H, J. 5,0 und 1,0 Hz), 7,44 d (1H, 3,8 Hz), 7,58 dd (H, J. 3,8 und 1,0 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, Chloroform-d) δ, ppm: 14,14 (CH₃), 22,71, 26,69, 26,75, 29,40, 29,46, 29,70 (doppelte Int.). 29,88, 31,94, 34,98 (CH₂), 123,32 (Cquat.), 123,40, 123,66, 123,90, 124,32 (breit), 126,14, 127,06, 127,90 (CH), 133,90, 134,97, 137,66, 137,76 (doppelte Int.) (Cquat.), 156,18, 156,46 (C=N).

20

Beispiel 3

2,5-Bis[2,3-didecyl-7-(2-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazin-5-yl]thiophen (9)

Diese Verbindung wurde als Hauptprodukt einer Umsetzung erhalten, in der ein Moläquivalent $\underline{1}$ ($R^1 = C_{10}H_{21}$) und drei Moläquivalente $\underline{3}$ (n = 1, $R = CH_3$) miteinander umgesetzt wurden. Die Ausbeute betrug 13% d. Theorie.

20

25

Massenspektrum (MS) (chemische Ionisierung bei Normaldruck), m/z (rel. Int., %): 1077,4 (50, M+), 745,2 (83), 663,3 (100), 581,3 (92), 350,0 (62), 279.1 (62).

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ, ppm: 0,89 m (12H), 1,2-1,6 m (56H), 1,89 m (8H), 2,80 m (8H), 7,05 dd (2H, J 5,0 und 3,8 Hz), 7,30 dd (2H, J 5,0 und 0,9 Hz), 7,53 dd (2H, J. 3,8 und 0,9 Hz), 7,61 s (2H)

¹³C-NMR (100 MHz) Chloroform-d) δ, ppm: 14,16 (CH₃), 22,74, 26,56, 26,81, 29,53, 29,83 (hohe Int.), 29.94, 31,98, 34,92, 35,07 (CH₂), 123,07 (Cquat.), 123,47 (Cquat.), 123,87 (CH), 124,85 (CH), 125,80 (CH), 126,87 (CH), 135,19 (Cquat.), 137,71 und 137,91 (Cquat.), 155,81 und 156,11 (C=N)

Tabelle 2 $\begin{tabular}{lll} UV-Spektren der Oligomere $\frac{7}{2}$, $\frac{8}{2}$ und $\frac{9}{2}$ in THF \\ λ_{max}, $nm(\epsilon) \\ \end{tabular}$

Nr.	1	2	3	4	5
2	212(46400)	260(sh)	303(22400)	340(15100)	503(7990)
<u>8</u>	212(36500)	277(15000)	323(13600)	374(18000)	530(13300)
9	210(23500)	285(41900)	310(41900)	382(32340)	617(51500)

10

25

Beispiel 4

Polymer $\underline{4}$ (R¹ = C₅H₁₁)

T S S T

wobei T eine von den eingesetzten Monomeren abgeleitete Endgruppe darstellt.

Dieses Polymer wurde gemäß dem oben beschriebenen allgemeinen Verfahren zur Polymerisation ausgehend von äquimolaren Mengen der Verbindung $\underline{1}$ (R¹ = C₅H₁₁) und $\underline{3}$ (n = 1, R = CH₃) in Gegenwart von 5 Mol-% Pd(Ph₃P)₂Cl₂ erhalten.

Die Umsetzungsdauer betrug 24 h. Die Umsetzungstemperatur betrug 65 °C. Die Reinigung erfolgte durch Soxlet-Extraktion mit Methanol (24 h) und Hexan (24 h). Die Ausbeute betrug 39%. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Elementaranalyse $(C_{22}H_{24}N_2S_2)_n$

Berechnet (%): C 67,37, H 6,78, N 7,86, S 17,99

30 Gefunden (%): C 65,8, H 6,6, N 7,5, S 17,6

UV (THF), c = 15 mg/l, λ_{max} (nm) D_{max} 420 0,32 895 0,50

WO 97/32914 PCT/EP97/01140

Farbe der Lösung: hellgrün

Beispiel 5

Gemäß dem oben beschriebenen alllgemeinen Verfahren zur Polymerisation wurde ausgehend von äquimolaren Mengen von 5,7-Dibromo-2,3-di(hexadecyloxy)thieno[3,4-b]pyrazin (1, R¹ = C₁₆H₃₃) und 5,5'-Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen in Gegenwart von 3 Mol-% Pd(Ph₃P)₂Cl₂ nach 24-stündiger Umsetzung bei einer Temperatur von 75 °C und anschließender Soxlet-Extraktion mit Methanol und Aceton ein Polymer mit wiederkehrenden Einheiten der untenstehenden Formel in einer Ausbeute von 53% d. Theorie erhalten.

Das Polymer besaß ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) von 29.000 und eine Polydispersität von 2,1, jeweils gemessen mit GPC unter Zuhilfenahme von Polystyrol als Standard. Im UV-Spektrum zeigte dieses Polymer ein λ_{max} von 638 nm (THF).

Beispiel 6

30

In analoger Weise wurde ausgehend von 1,3-Dibrom-5,6-di(hexadecyloxy)-cyclobuta[e]thieno[3,4-b]pyrazin und 5,5'-Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen in Gegenwart von 4 Mol-% Pd(Ph₃P)₂Cl₂ nach 36-stündiger Umsetzung bei einer Temperatur von 80 °C und anschließender Soxlet-Extraktion mit

Methanol und Aceton ein Polymer mit den untenstehend wiedergegebenen wiederkehrenden Einheiten in einer Ausbeute von 65% d. Theorie erhalten.

Das Polymer besaß ein M_w von 21.500 und eine Polydispersität von 2,1, jeweils gemessen mit GPC unter Benutzung von Polystyrol als Standard. Das UV-Spektrum des Polymers zeigte Werte für λ_{max} bei 298 nm, 495 nm und 920 nm (THF).

PCT/EP97/01140

(T)

5

Patentansprüche

1. Polythiophen, enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I)
und (II)



15

20



25

30

35

wobei

X und Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkoxygruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Alkyloxyalkylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Acylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Thioacylgruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Thioacyloxygruppe; eine lineare oder verzweigtkettige C_1 - bis C_{22} -Acyloxygruppe; eine C_5 - bis C_8 -Cycloalkylgruppe, eine C_6 - bis C_{18} -Arylgruppe oder eine C_5 - bis C_8 -heterocyclische Gruppe, die jeweils wiederum mit einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C_1 -

10

15

20

bis C22-Alkylgruppe(n), einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C₁- bis C₂₂-Alkoxygruppe(n), einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C₁- bis C₂₂-Alkyloxyalkylgruppe(n), einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C₁- bis C₂₂-Acylgruppe(n) oder einer oder mehreren linearen oder verzweigtkettigen C₁- bis C₂₂-Thioacylgruppe(n) substituiert sein können; NO2; oder NHR1, wobei R1 gleich oder verschieden sein kann und jeweils Wasserstoff; oder eine lineare oder verzweigtkettige C1- bis C22-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigtkettige C₁- bis C₂₂-Alkoxygruppe, eine lineare oder verzweigtkettige C1- bis C22-Alkyloxyalkylgruppe, eine lineare oder verzweigtkettige C₁- bis C₂₂-Acylgruppe oder eine lineare oder verzweigtkettige C₁bis C22-Thioacylgruppe ist, bedeuten, oder X und Y zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein Kohlenstoff enthaltendes Ringsystem bilden, das neben Kohlenstoff Stickstoff (N)-, Sauerstoff (O)-, Schwefel (S)- oder Phosphor (P)-Heteroatome oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Heteroatome aufweist,

wobei

dieses Ringsystem wiederum an dem (den) Kohlenstoffatom(en), dem (den) Stickstoffatom(en) oder dem (den) Phosphoratom(en) jeweils mit einer Gruppe Z substituiert sein kann, in der jedes Z unabhängig voneinander eine Gruppe wie oben für X und Y definiert bedeutet, oder zwei benachbarte Gruppen Z zusammen einen durch eine der folgenden allgemeinen Formeln (III) bis (VI) dargestellten Reste bilden

25
 (III)

$$\mathbf{A} = \mathbf{A} \tag{IV}$$

$$(H)A A \qquad (VI)$$

in denen A Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Phosphor (P) oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Atome bedeutet, wobei, sofern A Kohlenstoff ist, jedes dieser A entweder ein Wasserstoffatom trägt oder wiederum wie oben für X und Y definiert, substituiert sein kann.

2. Polythiophen nach Anspruch 1, enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (VII) oder (VIII) oder Mischungen dieser

in denen X und Y wie in Anspruch 1 definiert sind,

n, m und k jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten, und

I eine ganze Zahl von 1 bis 3000 bedeutet.

3. Polythiophen nach Anspruch 1 oder 2, in dem die Struktureinheit (II) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus den Resten der folgenden allgemeinen Formeln

$$R^{1}-C-HN$$
 $NH-C-R^{1}$
 $O(S)$
 $O(S)$
 $O(S)$
(IIa)

15

10

25

20

35

WO 97/32914 PCT/EP97/01140 - 62 -

 R^2O OR^2 N N (IId)

R²O OR²

(IIe)

25 R¹ NH

o (IIIf)

 $\begin{matrix} R^1 & R^1 \\ \hline \end{matrix}$

und Mischungen dieser,

10

10

15

25

35

40

in denen R^1 wie in Anspruch 1 definiert ist und R^2 CHR^1_2 oder CH_2R^1 ist.

4. Verbindungen der allgemeinen Formeln (IXa) bis (IXc)

in der "Sub" Wasserstoff (H), Brom (Br), Chlor (Cl), Jod (I), Triflat (CF_3SO_3) oder Trialkylzinn ist, und R^1 wie in Anspruch 1 definiert ist und R^2 CHR^1_2 oder CH_2R^1 ist.

20 5. N,N-substituiertes 3,4-Diamino-2,5-dihalogenthiophen der allgemeinen Formel (X)

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} - C HN & NHC - R^{1} \\
\parallel & \parallel & \\
O(S) & O(S)
\end{array}$$
Sub S Sub

in der "Sub" wie in Anspruch 4 und R¹ wie in Anspruch 1 definiert ist.

6. 5,5"-Bis(trialkylzinn)-2,2':5',2"-Terthiophen der allgemeinen Formel (XI)

$$(\mathbb{R}^2)_3 Sn$$
 S $Sn(\mathbb{R}^2)_3$ (XI)

wobei R² eine Alkylgruppe darstellt.

5

- 7. Verfahren zur Herstellung eines Polythiophens, wobei 2,5-Dihalogenthiophen oder 2,5-Ditriflatthiophen und an den dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatomen bis(Trialkylzinn)-substituierte Thiophenderivate, die der in Anspruch 1 definierten Struktureinheit (II) entsprechen, miteinander in geeigneten Lösungsmitteln in Anwesenheit von geeigneten Pd(0)- oder Pd(II)-Komplexen als Katalysator umgesetzt werden.
- Nerfahren zur Herstellung von Polythiophenen, dadurch gekennzeichnet, daß 2,5-Bis(trialkylzinn)thiophen und an den dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatomen bis(Halogen)- oder bis(Triflat)-substituierte Thiophenderivate, die der in Anspruch 1 definierten Struktureinheit (II) entsprechen, miteinander in geeigneten Lösungsmitteln in Anwesenheit von geeigneten Pd(0)- oder Pd(II)-Komplexen als Katalysator umgesetzt werden.
 - 9. Verwendung eines undotierten oder dotierten Polythiophens gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substanzen; als elektrisch leitfähige Folien; als Halbleiterfolien; als Zusatzstoff für aktive Elektroden; als LED's; als organische Transistoren; oder als Kondensatoren.
- 25 10. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung eines den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substrats durch Aufbringen einer Schicht enthaltend ein elektrisch leitfähiges organisches Polymer auf die Oberfläche des Substrats, wobei man auf der Oberfläche des Substrats durch Polymerisation eine Schicht mindestens eines Polythiophens er-

zeugt, das Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II), wie in Anspruch 1 definiert, enthält.

11. Elektrisch leitfähiges Material, enthaltend mindestens ein Polythiophen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3.

Internatic Application No PCT/EP 97/01140

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C08G61/12 C07F7/22		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	eation and IPC	
R. FIELDS	SEARCHED		
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification CO7F CO8G		
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the fields so	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rela	evant passages	Relevant to claim No.
x	DE 44 14 255 A (BASF AG) 26 Octobe see claims 1-8	er 1995	1,2
X	Week 8532 2 October 1985 Derwent Publications Ltd., London AN 85-193486 XP002035126 "Electrically conductive copolym by solvent copolymerisation of fir membered heterocyclic monomers." & JP 60 120 722 A (MATSUSHITA ELE , 28 June 1985 see abstract	er prepn. ve	1,2
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
'A' docum 'E' earlier filing 'L' docum whet citable 'O' docum 'P' docum later Date of the	nent defining the general state of the art which is not dered to be of paracular relevance. document but published on or after the international date of the stablish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means the published prior to the international filing date but than the priority date claimed actual completion of the international search	T later document published after the im or priority date and not in conflict we cited to understand the principle or to invention X' document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the discount of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art. A' document member of the same patern Date of mailing of the international state.	et claimed invention to be considered to ocument is taken alone e claimed invention nventive step when the more other such docu- ous to a person skilled at family search report
	ll July 1997		
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo rd, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stienon, P	

Internatic Application No PCT/EP 97/01140

		PC1/EF 37/01140
C.(Continu	MOON) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 60, no. 21, 1995, EASTON US, pages 6813-6819, XP002035121 L.L.MILLER ET ALL.: "Synthesis of beta-Methoxy, Methyl-capped alpha-Oligothiophenes" compound 16 see page 6815, left-hand column	6
P,X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 10, 21 May 1996, LETCHWORTH GB, pages 1167-1168, XP002035122 BONG SOO KANG ET ALL: "Wavelength tuning of light-emitting polyarenes via m-phenylene interrupting block: pi-pi* band-gap adjustment of thiophene-based conjugated polymers." compound 3 see page 1167, left-hand column, last paragraph	6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 294 (C-0732), 26 June 1990 & JP 02 092922 A (CANON INC), 3 April 1990, see abstract	. 1
X	BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, 1986, PARIS FR, pages 267-275, XP002035123 F.OUTURQUIN: "Etude des propriétés ènamiques de l'amino-3 thiophène et du diamino-3,4 thiophène" compound 10a see page 273; table 1	
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 22, 15 November 1992, LETCHWORTH GB, pages 1672-1673, XP002035124 M. POMERANTZ ET ALL.: "Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine). A New Processable Low Band-gap Polyhetrocycle" compound 4 see page 1672, left-hand column, last paragraph	4
ł		

Internation Application No
PCT/EP 97/01140

	PCT/EP 97/01140			
C.(Communication) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
x	BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE 2 PARTIE - CHIMIE ORGANIQUE, BIOCHIMIE., June 1983 - July 1983, PARIS FR, pages 159-163, XP002035125 F.OUTURQUIN ET ALL.: "Synthèse de nouveuax systèmes thiophéniques azotés à partir du diamino-3.4 thiophène" compounds 2 and 6 see page 159	4,5		

Information on patent family members

Internatic Application No
PCT/EP 97/01140

	Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	DE 4414255 A	26-10-95	NONE	

PCT/EP 97/01140

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G61/12 C07F7/22 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C08G IPK 6 Recherchierte aber rucht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnisch) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unzer Angabe der in Betracht kommenden Teile 1.2 DE 44 14 255 A (BASF AG) 26.0ktober 1995 X siehe Ansprüche 1-8 1.2 Week 8532 2.0ktober 1985 X Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-193486 XP002035126 "Electrically conductive copolymer prepn. by solvent copolymerisation of five membered heterocyclic monomers." & JP 60 120 722 A (MATSUSHITA ELEC IND KK) 28.Juni 1985 siehe Zusammenfassung -/--X Siehe Anhang Patentiamtie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu T Spätere Veröffendichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : A. Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber meht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundehegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Theorie angegeben ist "X" Veröffendichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf **L** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabehegend ist susgeführt)

O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Bemutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdanum veröffentlicht worden ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche **28.** 07. 97 11.Juli 1997 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Stienon, P Fax (+31-70) 340-3016

Internatio : Aktenzeichen
PCT/EP 97/01140

	PCT/EP		9//81140	
C.(Fortsetz)	ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
х	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 60, Nr. 21, 1995, EASTON US, Seiten 6813-6819, XP002035121 L.L.MILLER ET ALL.: "Synthesis of beta-Methoxy, Methyl-capped alpha-Oligothiophenes" Verbindung 16 siehe Seite 6815, linke Spalte		6	
P,X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, Nr. 10, 21.Mai 1996, LETCHWORTH GB, Seiten 1167-1168, XP002035122 BONG SOO KANG ET ALL.: "Wavelength tuning of light-emitting polyarenes via m-phenylene interrupting block: pi-pi* band-gap adjustment of thiophene-based conjugated polymers." Verbindung 3 siehe Seite 1167, linke Spalte, letzter Absatz		6	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 294 (C-0732), 26.Juni 1990 & JP 02 092922 A (CANON INC), 3.April 1990, siehe Zusammenfassung		1	
X	BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, 1986, PARIS FR, Seiten 267-275, XP002035123 F.OUTURQUIN: "Etude des propriétés ènamiques de l'amino-3 thiophène et du diamino-3,4 thiophène" Verbindung 10a siehe Seite 273; Tabelle 1		5	
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, Nr. 22, 15.November 1992, LETCHWORTH GB, Seiten 1672-1673, XP002035124 M. POMERANTZ ET ALL.: "Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine). A New Processable Low Band-gap Polyhetrocycle" Verbindung 4 siehe Seite 1672, linke Spalte, letzter Absatz -/		4	

Internati s Aktenzeichen
PCT/EP 97/01140

		PUI/EP 37	701210
C (Fostretz	MALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
	In an der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie'	December of Actorism		
C.(Fortsetz Kategorie*	Bezeichnung der Veröffendlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen der Veröffendlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen der Veröffendlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen der Veräffend der Veräffendlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen der Verhändlichung in 1983 - Juli 1983, PARIS FR, Seiten 159-163, XP002035125 F.OUTURQUIN ET ALL.: "Synthèse de nouveuax systèmes thiophéniques azotés à partir du diamino-3,4 thiophène" Verbindungen 2 und 6 siehe Seite 159	menden Teile	Betr. Anspruch Nr. 4,5

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation is Aktenzerchen
PCT/EP 97/01140

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4414255 A	26-10-95	KEINE	
	•		